

6

訂正有り  
特許出願公開

日本国特許庁(JP)

公開特許公報(A) 平2-71841

Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 J 27/236

識別記号 庁内整理番号  
Z 6750-4G※

公開 平成2年(1990)3月12日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

発明の名称 エトキシ化またはプロポキシ化触媒

特 願 平1-105705

出 願 平1(1989)4月25日

優先権主張 1988年4月25日 西ドイツ(DE) P 38 13 910.3

発 明 者 アンスガー・ペーラー ドイツ連邦共和国 4250 ポットローブ、ジークフリート  
シュトラアセ 80番

発 明 者 ヘルムート・エンドレ ドイツ連邦共和国 4000 デュッセルドルフ 13、ベンロ  
ーデシュトラアセ 82番

出 願 人 ヘンケル・コマンディ ドイツ連邦共和国 4000 デュッセルドルフ - ホルトハウ  
ツトゲゼルシャフト・  
アウフ・アクチエン

代 理 人 弁理士 青 山 蓑 外1名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

エトキシ化またはプロポキシ化触媒

2. 特許請求の範囲

1. 焼成ハイドロタルク石から成る、活性水素原子含有化合物のエトキシ化またはプロポキシ化触媒。

2. 活性水素原子を含む化合物が、脂肪酸、ヒドロキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルコール、アルキルフェノール、ポリグリコール、脂肪アミン、脂肪酸アルカノールアミドまたはビシナルヒドロキシー、アルコキシー置換アルカンから成る群から選択される化合物である請求項1記載の触媒。

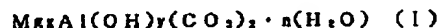
3. 式:



[式中、x、y、zおよびnは  $1 < x < 5$ 、 $y > z$ 、 $(y + 0.5z) = 2x + 3$  ならびに  $0 < n < 10$  の条件を満たす。]

で示される焼成前の組成を有するハイドロタルク石を使用する請求項1または2記載の触媒。

4. 式:



で示されるハイドロタルク石において、xが1.8～3の数を表し、かつy、zおよびnが  $y > z$ 、 $(y + 0.5z) = 2x + 3$  ならびに  $0 < n < 10$  の条件を満たす請求項1～3のいずれかに記載の触媒。

5. ハイドロタルク石を温度400～600℃で焼成する請求項1～4のいずれかに記載の触媒。

6. エトキシ化またはプロポキシ化最終生成物に対して焼成ハイドロタルク石を0.1～2重量%使用する請求項1～5のいずれかに記載の触媒。

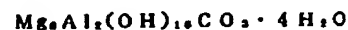
3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、活性水素原子を含む化合物のエトキシ化またはプロポキシ化触媒として用いる焼成ハイドロタルク石の用途に関する。

[従来の技術]

ハイドロタルク石は、式:



で示される天然鉱物であり、その構造はブルース

石 $[Mg(OH)_2]$ の構造から誘導される。ブレース石の結晶は、最密充填ヒドロキシルイオンの2つの層の間で金属イオンが8面体空間を構成している層構造であり、いずれも8面体空間の第2層のみが占有されている。ハイドロタルク石では、いくつかのマグネシウムイオンが、アルミニウムイオンに置換されており、このために充填層は正電荷を受ける。これは、結晶のフッ石水と共に中間層に位置するアニオンによって相殺されている。層構造は、同定に使用される粉末X線図(ASTMカードナンバー、14-191)によって、明確に見ることができる。

また、合成ハイドロタルク石も既知である(例えば、西ドイツ特許公告第1592126号、西ドイツ特許公開第3346943号、同第3306822号およびヨーロッパ特許公開第0207811号参照)。

天然および合成ハイドロタルク石の $Mg^{2+}$ 対 $Al^{3+}$ の比は、約1~5の間で変動し得る。また、 $OH^{-}$ 対 $CO_3^{2-}$ の比も変化し得る。天然および合

成ハイドロタルク石は、近似的に一般式:



[式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ および $n$ は $1 < x < 5$ 、 $y > z$ 、 $(y + 0.5z) = 2x + 3$ ならびに $0 < n < 10$ の条件を満たす。]

で示される。ハイドロタルク石の組成の違い、特にその水分含量の違いは、X線回折図の回折線にシフトを生ずる。

天然または合成ハイドロタルク石は、加熱または焼成によって連続的に水を除去することができる。脱水は200℃で完了するが、ハイドロタルク石の構造は、そのまま保持されることがX線回折によって示されている。これよりもさらに温度を上昇させると、水酸基および二酸化炭素の脱離(水酸基は水として)と共に構造劣化が生じる。天然ハイドロタルク石および合成ハイドロタルク石は、一般に焼成と類似した作用を示す種々の方法、例えば既に引用した文献に記載されている方法で調製される。

焼成ハイドロタルク石は、種々の目的、例えば

092256号)、カルシウムアルコキシド(ヨーロッパ特許公開第0091146号)、水酸化バリウム(ヨーロッパ特許公告第0115083号)、塩基性マグネシウム化合物、例えばアルコキシド(ヨーロッパ特許公開第0082569号)、脂肪酸のマグネシウム塩およびカルシウム塩(ヨーロッパ特許公開第085167号)。

前記触媒は、とりわけ、反応系に容易に組み合わせることができない、および/または製造が困難であるという欠点を有する。

他の代表的なポリアルコキシ化触媒は、水酸化カリウムおよびナトリウムメチレートである。

脂肪アルコールポリアルコキシレートは、アルコキシ化度の範囲が狭いことが重要である[ジャーナル・オブ・アメリカン・オイル・ケミスト・ソサエティ(JAOCS)、第63巻、691~695ページ(1986)およびハウスホールド・アンド・パーソナル・プロダクツ・インダストリー(Household & Personal Products Industry:HAPP1)、52~54ページ(1986)]

吸収剤としておよびモノー、ジー、ならびにトリエチレングリコールエチルエーテルアセテートを調製するためのアルキレンオキシドとアルキルアセテートとの反応に既に使用されてきた[ケミカル・アブストラクツ(C.A.)95(11)97099(1981)に記載の日本国特許公開第56/36431号参照]。

本明細書における活性水素原子を含む化合物は、例えばエトキシ化またはプロポキシ化によって非イオン洗浄剤を生成する脂肪アルコール、脂肪酸およびアミンである。このような反応の代表的な例は、通常炭素原子10~18個を含む脂肪アルコールとエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドとの触媒存在下での反応であり、脂肪アルコールは、エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド数モルと反応する。

とりわけ、以下の化合物が、前記ポリアルコキシ化反応の触媒として使用されてきた:カルシウムおよびストロンチウムの水酸化物、アルコキシドおよびフェノキシド(ヨーロッパ特許公開第0

参照]。いわゆる、「狭範囲(narrow-range)」アルコキシレートは、特に以下の利点を有する：

- ・流動点が低い。
- ・凝点が比較的高い。
- ・水溶性とするために要するアルコキシドの量が少なくてよい。
- ・一般的な液体洗浄剤に組み合わせる場合、ヒドロトロブが少なくてよい。
- ・遊離(未反応)脂肪アルコールによる臭気が比較的弱い。
- ・脂肪アルコールポリアルコキシレート界面活性剤を含む洗浄剤スラリーを噴霧乾燥する際、ブルームングが少ない。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は、活性水素原子を含む化合物のエトキシ化またはプロポキシ化触媒として用いる焼成ハイドロタルク石の用途を提供しようとするものである。

[課題を解決するための手段]

本発明に従い焼成ハイドロタルク石を触媒とし

いならば、焼成ハイドロタルク石は反応混合物中に残っていてもよい。

本発明の1つの有利な態様では、活性水素原子を含む化合物は、脂肪酸、ヒドロキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルコール、アルキルフェノール、ポリグリコール、脂肪アミン、脂肪酸アルカノールアミドまたはビシナルヒドロキシー、アルコキシ置換アルカンから成る群から選択される。

本発明に従い焼成ハイドロタルク石を用いてアルコキシ化できる化合物の例を以下に挙げる：

脂肪酸：

天然または合成の $C_8 \sim C_{22}$ 脂肪酸、特に動物および/または植物の脂肪ならびに油、例えばヤシ油、パーム核油、パーム油、大豆油、ひまわり油、なたね油、綿実油、魚油、牛脂および豚脂から脂肪分解によって得られる飽和または不飽和の直鎖脂肪酸(代表例：カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ラウロレイン酸、ミリスチン酸、ミリストレイン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、ステアリン酸、エライジン酸、

て使用することによって、活性水素原子を含む化合物を高収率で、かつ短い反応時間でポリアルコキシ化することができ、さらにアルコキシ化度の分布範囲が狭い反応生成物を得ることができる。分布曲線は、ポアソン分布から算出されるものに極めて近似したものになる。

焼成前のハイドロタルク石を使用するのも好ましいが、一般式：



[式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ および $n$ は、前記条件を満たす。

特に好ましくは、 $x$ は1.8～3の数を要す。]

で示される前述の天然および/または合成ハイドロタルク石を焼成することによって得られる触媒であれば、いずれも本発明の目的に適している。

本発明に従って用いられる焼成ハイドロタルク石は、アルコキシ化反応混合物に容易に組み合わせることができ、かつ反応混合物に不溶であるため簡単な方法で除去できるという利点を有する。しかしながら、焼成ハイドロタルク石が存在しても、その後、反応混合物を使用する際に影響しな

アラキン酸、ガドレイン酸、ペヘン酸、ブラジジン酸およびエルカ酸)およびその工業用混合物、または対応する不飽和脂肪酸の二重化によって副生成物として得られる飽和および不飽和の $C_{10} \sim C_{22}$ メチル分岐脂肪酸、および $C_{10} \sim C_{22}$ モノカルボン酸。

ヒドロキシ脂肪酸：

天然または合成ヒドロキシ脂肪酸、特に炭素原子16～22個を含むもの、例えばリシノール酸または12-ヒドロキシステアリン酸。

脂肪酸アミド：

前記飽和または不飽和の直鎖脂肪酸とアンモニアまたは脂肪酸置換基中に炭素原子1～4個を含む第1級脂肪族アミンとの反応誘導体。

アルコール：

飽和または不飽和の脂肪族モノアルカノール、特に前記飽和または不飽和の直鎖脂肪族またはその誘導体(例えば、これらのメチルエステルまたはトリグリセリド)から接触水添によって得られる炭素原子8～22個を含む脂肪アルコール、炭

炭原子2～6個を含む脂肪族または脂環式アルコール、例えばエタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノールおよびシクロヘキサノール、前記モノアルコールからゲルベ反応によって得られるアルコール。

アルキルフェノール:

モノー、ジーまたはトリアルキルフェノール、特にアルキル基中に炭素原子4～12個を含むもの。

ポリグリコール:

ポリエチレンまたはポリプロピレングリコール(平均重合度:2～2000)。

脂肪アミン:

特に、前記飽和または不飽和の直鎖脂肪酸または対応する脂肪アルコールのニトリルから得られる第1級脂肪アミン、または $C_{12} \sim C_{18}$ アルキル基を含むモノーおよびジアルキルアミン。

脂肪酸アルカノールアミド:

前記飽和または不飽和の直鎖脂肪酸とモノーまたはジアルカノールアミン、特にモノーまたはジ

アルカン混合物とエチレングリコールとの反応によって得られるジオール混合物とエチレンオキシド10モルとの付加物、エチレンオキシド12モルと $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪アミン混合物との付加物およびエチレンオキシド4モルとヤシ油脂肪酸モノエタノールアミドとの付加物である。

本発明の別の有利な態様では、エトキシ化またはプロポキシ化される最終生成物に対して焼成ハイドロタルク石0.1～2重量%を反応混合物に添加する。

本発明に従って使用される焼成ハイドロタルク石は、天然または合成ハイドロタルク石を100℃以上の温度で数時間加熱することによって得られる。焼成温度は、400～600℃の範囲であることが好ましい。

#### [実施例]

本発明を添付図面を参照して、以下の実施例によりさらに説明する。

#### 実施例1

市販の合成ハイドロタルク石を500℃で8時

エタノールアミンとの反応誘導体。

ビスナルヒドロキシー、アルコキシ置換アルコール:

鎖中に炭素原子12～22個を含む1,2-エポキシアルカン混合物と炭素原子2～12個および水酸基2～6個を含む多官能アルコールとの開環生成物。

本発明に従い焼成ハイドロタルク石を用いて調製される誘導体は、市販されている製品であるので詳細な説明は必要ない。これらはいずれも、活性水素原子を含む出発物質のエトキシ化またはプロポキシ化によって調製される。代表的な例は、例えばエチレンオキシド9モルとヤシ油脂肪酸との付加物、エチレンオキシド2モルと $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪アルコール混合物との付加物、エチレンオキシド3モルおよびプロピレンオキシド8モルと $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪アルコール混合物との付加物、エチレンオキシド10モルとノニルフェノールとの付加物、エチレンオキシド7.3モルとグリセロールとの付加物、 $C_{12} \sim C_{18}$ 1,2-エポキシア

間焼成した。

市販のラウリルアルコールとエチレンオキシド6モルとを反応させるため、ラウリルアルコールを圧力反応器に導入し、先に得られた焼成ハイドロタルク石を予想される最終生成物に対して0.5重量%加えた。反応器を真空でバージし100℃で30分間排気した。次いで、温度を180℃に上げ圧力4～5バールで必要量のエチレンオキシドを導入した。反応完了後、反応混合物を30分間放置した後反応させた。懸濁状態の触媒を濾別した後、所望の反応混合物が得られた。その特性データを第1表に示す。

#### 実施例2～13

第1表に挙げた活性水素原子を含む化合物を焼成ハイドロタルク石を用いて、実施例1の手順に従いエチレンオキシドと反応させた。使用した化合物、反応させたエチレンオキシド量、ハイドロタルク石の焼成条件、触媒濃度、エトキシ化反応時間および得られたエトキシ化生成物のヒドロキシル価を第1表に示す。また、第1表に、得られ

たエトキシ化度分布をナトリウムメチレートと比較して表した図面の番号を示す。

マグネシウム対アルミニウムの原子比(前記一般式の $x$ に対応)が、2.17である焼成ハイドロタルク石を実施例1、2、6および7に使用した。実施例3、4および8~13に使用した焼成ハイドロタルク石のマグネシウム対アルミニウムの原子比は2.17であった。実施例5では、2.08であった。

第 1 表  
活性水素原子含有化合物のエトキシ化

| 実施例<br>No. | 生成物   | ハイドロタルク石<br>(焼成条件) | 触媒濃度 | 反応時間 | 生成物OH <sup>1)</sup> |       | エトキシ化<br>度分布 |
|------------|---|--------------------|------|------|---------------------|-------|--------------|
|            |   |                    |      |      | 実測値                 | 計算値   |              |
| 1          | C <sub>18</sub> +8EO                                  | 8時間/500℃           | 0.5  | 8    | 135.4               | 125   | 第1図          |
| 2          | C <sub>18</sub> /C <sub>18</sub> +2EO                 | 8時間/500℃           | 0.5  | 3    | 198.2               | 200   | 第2図          |
| 3          | C <sub>18</sub> +6EO                                  | 4時間/500℃           | 0.5  | 7.5  | 132.1               | 135.7 | 第3図          |
| 4          | C <sub>18</sub> /C <sub>18</sub> +2EO                 | 4時間/500℃           | 0.5  | 2    | 201.8               | 200   | 第4図          |
| 5          | C <sub>18</sub> +EO                                   | 4時間/500℃           | 0.5  | 7.5  | 128.3               | 125   | 第5図          |
| 6          | C <sub>18</sub> /C <sub>18</sub> <sup>2)</sup> +4.6EO | 8時間/500℃           | 0.5  | 8.5  | 123.6               | 117.8 | 第6図          |
| 7          | C <sub>8</sub> +4EO                                   | 8時間/500℃           | 0.5  | 9.0  | 196.3               | 184.8 | 第7図          |
| 8          | C <sub>18</sub> +6EO                                  | 4時間/600℃           | 0.5  | 6.5  | 130.9               | 131.7 | 第8図          |
| 9          | 2-オクチルドデカノール+2EO                                      | 4時間/500℃           | 0.5  | 0.75 | 140.7               | 145.1 |              |
| 10         | シクロヘキサノール×4EO   | 4時間/500℃           | 0.5  | 2    | 274.9               | 223.5 |              |
| 11         | ブタノール×10EO×10PO                                       | 4時間/500℃           | 0.5  | 3.5  | 55.3                | 51.4  |              |
| 12         | ラウリン酸×6EO   | 4時間/500℃           | 0.5  | 3.5  | 143.4               | 132.3 |              |
| 13         | ヤシ油アミン×12EO   | 4時間/500℃           | 0.5  | 4    | 244.7               | 219.4 |              |

注) 1): OH=ヒドロキシル基

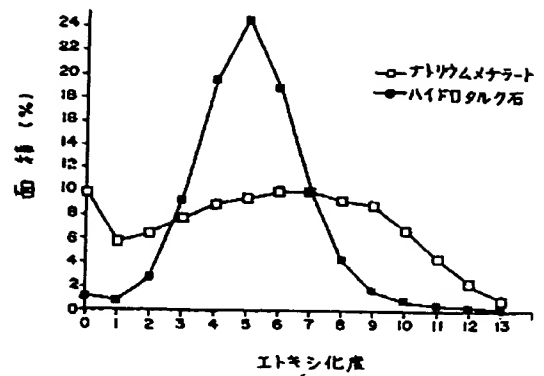
2): 工業用オレイルアルコール(C<sub>18</sub>) / ステアリルアルコール(C<sub>18</sub>)混合物

4. 図面の簡単な説明

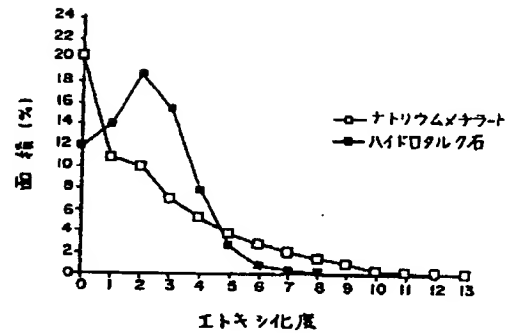
第1図～第8図は、ラウリルアルコールのポリ  
エトキシ化において第1表に示した条件で得られ  
たポリエトキシ化生成物のエトキシ化度分布をガ  
スクロマトグラフィーによって測定した結果を、  
ナトリウムメチラートを用いて得られた結果と比  
較して、グラフとして表したものである。

特許出願人 ヘンケル・コマンディットゲゼル  
シャフト・アクフ・アクチェン  
代理人 弁理士 青山 稔 ほか1名

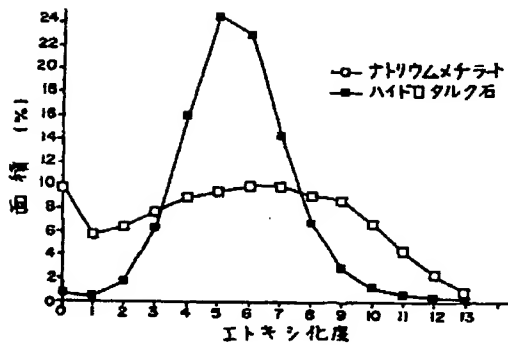
第1図



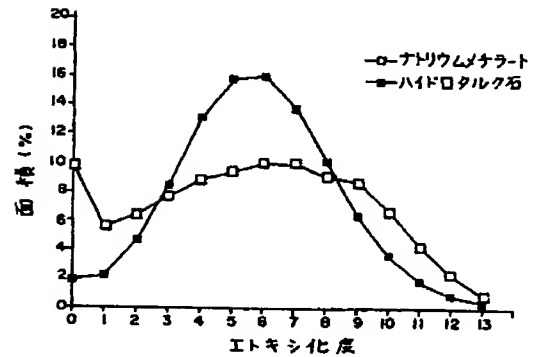
第2図



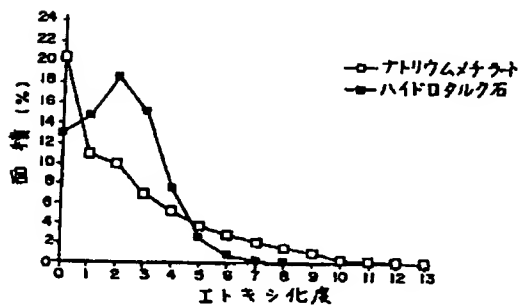
第3図



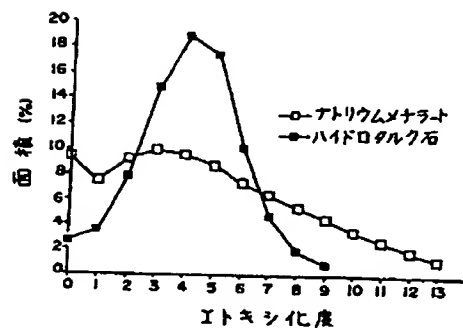
第5図



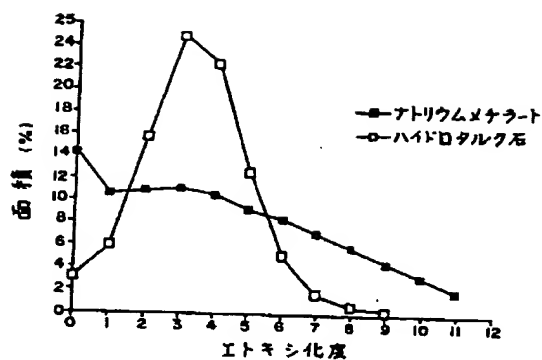
第4図



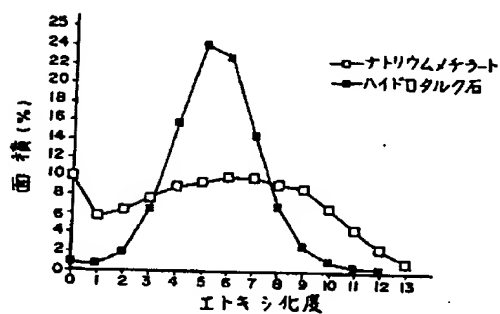
第6図



第7図



第8図



第1頁の続き

⑤Int. Cl.°

// C 07 B 61/00  
 C 07 C 41/03  
 43/11  
 43/196  
 69/24  
 213/04  
 217/50

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

7419-4H  
 7419-4H  
 8018-4H  
 7457-4H  
 7457-4H

優先権主張

⑥1988年12月23日⑥西ドイツ(DE)⑥P 38 43 713.9

⑦発明者

クラウス・フリードリ  
 ツヒ

ドイツ連邦共和国 4000 デュッセルドルフ 13、マルコ  
 ニシュトラアセ 13番

⑧発明者

クラウス・ヘルマン

ドイツ連邦共和国 4019 モンハイム、ケーベニツカー・  
 シュトラーセ 33番